

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-180891

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 07-220390

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 29.08.1995

(72)Inventor : IZUMI YUZO
SHIMIZU NATSUKO
KOSEKI KEIICHI
KAIMAI NORIMITSU

(30)Priority

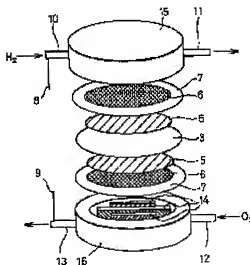
Priority number : 06263916 Priority date : 27.10.1994 Priority country : JP

(54) THIN FILM ELECTROLYTE FOR ORDINARY TEMPERATURE TYPE FUEL CELL AND
ORDINARY TEMPERATURE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high ordinary temperature generating performance by using a thin film electrolyte obtained by impregnating an electrolytic solution containing phosphoric acid or sulfuric acid in the pore of a polymer porous film having a hydrophobic group.

CONSTITUTION: A thin film electrolyte 3 is manufactured by impregnating a polymer porous thin film having a hydrophilic group with an electrolytic solution containing phosphoric acid or sulfuric acid and an organic solvent. This thin film electrolyte 3 is nipped between a pair of electrodes 4, and current collecting members 6 surrounded by Teflon gaskets 7 are arranged on both sides. The resulting laminated body is sealed between a sealing member 15 having a hydrogen feed port 19 and a hydrogen exhaust gas port 11, and a sealing member 16 having an oxygen feed port 12 and an oxygen exhaust gas port 13. When such a fuel cell body is arranged in a thermostatic bath, and hydrogen fuel and oxygen are supplied to the hydrogen feed port and the oxygen feed port 12, respectively, an electromotive force is generated between an anode terminal 8 and a cathode terminal 9.



(51) Int.Cl.⁴H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-220390

(22) 出願日 平成7年(1995)8月29日

(31) 優先権主張番号 特願平6-263916

(32) 優先日 平6(1994)10月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号(72) 発明者 出水 祐三
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内(72) 発明者 清水 奈津子
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内(72) 発明者 古閑 恵一
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

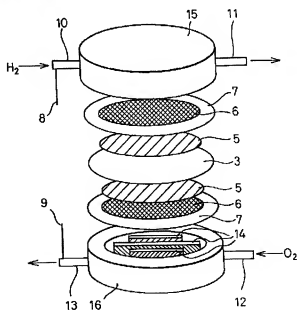
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 常温型燃料電池用薄膜電解質及び常温型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 出力密度の高い常温型燃料電池用の薄膜電解質を提供する。

【解決手段】 常温型燃料電池用薄膜電解質は、リン酸又は硫酸及び有機溶媒を含む電解質溶液を親水基を有する高分子多孔質膜の空孔中に含浸してなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸又は硫酸を含む電解質溶液を親水基を有する高分子多孔質膜の空孔中に含浸してなる常温型燃料電池用薄膜電解質。

【請求項2】 請求項1記載の薄膜電解質を用いた常温型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は常温型燃料電池用薄膜電解質、特に固体高分子型燃料電池用の新規高分子薄膜電解質とこれを用いた常温型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 常温型燃料電池用の固体高分子電解質としてデュボン社のナフイオン（登録商標）に代表されるフッ素樹脂系イオン交換膜が知られている。このようなイオン交換膜を用いた燃料電池は、100℃以下の低温において、燃料極では $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 、空気極では $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応が進むことによって作動する。このように低温で作動する（常温型の）固体高分子型燃料電池は、一般に出力密度が高く、装置の作製が容易であり小型軽量化が図れるなどの特徴を有し、車載用途や小規模コジェネレーションへの応用が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のナフイオン（登録商標）に代表されるフッ素樹脂系イオン交換膜にはガスのクロスリークが大きいという本質的な欠点があるため、膜厚を通常100～180μmにする必要がある。膜が厚いほど、出力密度の増大と共に電解質オーム損による発熱も大きくなるため、セルの温度管理が難しくなり、エネルギーロスも大きくなるといった問題が生じる。

【0004】 また、フッ素樹脂系イオン交換膜の製造には多段階工程が必要であるため製造コストが非常に高いという欠点がある。さらに、フッ素樹脂系イオン交換膜は、膜中に水分が含まれていなければイオン導電体として機能しないため、水蒸気による加湿（水分管理）を施す必要がある。

【0005】 本出願人は、上記の如き課題を解決するため、先の特願平6-221606号明細書において、リン酸及び有機溶媒を含む電解質溶液を高分子多孔質膜の空孔中に含浸してなる常温型燃料電池用薄膜電解質を開示している。しかしながら、この薄膜電解質は、その高分子多孔質膜自体の親水性が高いため、電解質溶液の含浸前に多孔質膜表面に界面活性剤を塗布する必要がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の如き課題を解決するために、

(1) リン酸又は硫酸を含む電解質溶液を親水基を有す

る高分子多孔質膜の空孔中に含浸してなる常温型燃料電池用薄膜電解質

を提供する。さらに、本発明は、

(2) (1)項記載の薄膜電解質を用いた常温型燃料電池

をも提供する。

【0007】 本発明の好ましい実施態様を以下に項分けして列挙する。

(3) 親水基がカルボキシ基、水酸基及びエポキシ基から成る群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする(1)項記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

(4) 親水基がグラフト処理によって高分子多孔質膜に導入されたことを特徴とする(1)項又は(3)項記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

【0008】 (5) 多孔質膜の膜厚が0.1μm～50μm、空孔率が40%～90%、破断強度が200kg/cm²以上及び平均貫通孔径が0.001μm～0.7μmであることを特徴とする(1)項、(3)項又は(4)項記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

【0009】 (6) 有機溶媒が、芳香族エーテル、芳香族アルコール、脂肪族エーテル及び脂肪族アルコール並びにこれらの2種以上を組み合わせた混合物の中から選ばれたことを特徴とする、(1)項及び(3)～(5)項のいずれか一項に記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

(7) 有機溶媒が、ベンゾニトリル、シアン化ベンジル、1-フェニル-1-シクロロプロパンカルボニトリル、DL-2-フェニルプロピロニトリル、4-フェニルプロピロニトリル、2,2-ジフェニルプロピオニトリル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、2-フェニルエタノール及び2-フェノキシエタノール並びにこれらの2種以上を組み合わせた混合物の中から選ばれたことを特徴とする、(6)項記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

【0010】 (8) リン酸又は硫酸と任意に含まれる有機溶媒との合計重量に対する有機溶媒の重量が0～30重量%、好ましくは5～30重量%であることを特徴とする、(1)項及び(3)～(7)項のいずれか一項に記載の常温型燃料電池用薄膜電解質。

(9) (3)～(8)項のいずれか一項に記載の薄膜電解質を用いた常温型燃料電池。

【0011】 上記のような構成をとることにより、本発明の薄膜電解質は、電解質溶液の含浸前に高分子多孔質膜表面に界面活性剤を塗布しなくても製作することができ、その結果、これを常温型燃料電池の電解質として使用した場合に、従来のフッ素樹脂系イオン交換膜にまつわる上記の欠点が克服された上、それを上回る高い出力密度が達成された。

【0012】 本発明の薄膜電解質に用いられる親水基を

有する多孔質膜には、膜厚 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、空孔率 $40\%\sim 90\%$ 、破断強度 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上及び平均貫通孔径 $0.001\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ を示すものが好ましく用いられる。

【0013】本発明による多孔質膜の厚さは一般に $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ である。厚さが $0.1\mu\text{m}$ 未満では支持体としての機械的強度の低下及び取扱性の面から実用に供することが難しい。一方、 $50\mu\text{m}$ を越える場合には実効抵抗を抑えるという観点から好ましくない。

【0014】本発明による多孔質膜の空孔率は $40\%\sim 90\%$ とするのがよく、好ましくは $60\%\sim 90\%$ の範囲である。空孔率が 40% 未満では薄膜電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方 90% を越えるとは支持体としての機械的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0015】多孔質膜の平均貫通孔径は、空孔中に電解質溶液を固定化できればよいが、一般に $0.001\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ である。好ましい平均貫通孔径は多孔質膜の材質や孔の形状にもよる。親水基を有する多孔質膜の破断強度は一般に $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することにより支持体としての実用化に好適である。本発明に用いる多孔質膜は特開昭60-242035号公報等に記載されている方法により製造することができるが、特に超高分子量成分を含む高分子を有機溶媒に加熱溶解し、この溶液をダイから押出して冷却することによりゲル状物を形成する。このゲル状成形物を延伸、溶媒除去し多孔質膜を得ることができる。

【0020】で示されるグリシジル化合物(AXE)、等の不能とグリシジル化合物、が挙げられる。しかしながら、これらに限定されるわけではない。

【0021】高分子材料の重合時に親水性付与モノマー等を共重合させる方法で得られる共重合体は、グラフト共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。本発明において好ましい共重合体の例として、エチレン/アクリル酸系ランダム共重合体及びエチレン/グリシジルメタクリレート系ランダム共重合体が挙げられる。これらの共重合体は、溶融ラジカル重合法をはじめとする重合技術分野において周知の方法により当業者であれば容易に製造することができる。

【0022】多孔質膜の製膜前に親水基を導入する好ましい方法として、上記のような高分子材料の重合後に親水性付与モノマーを溶融混練法または溶液法でグラフト化する方法が挙げられる。溶融混練法では、高分子材料

【0016】本発明に用いる親水基を有する多孔質膜は、電解質溶液の支持体としての機能を持ち、機械的強度の優れた高分子材料を含む。化学的・電気化学的安定性の観点から、例えば、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の一例は、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンである。その他好適な高分子材料の例として、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる多孔質膜は親水基を有する。この親水基はカルボキシル基、水酸基及びエポキシ基の中から選ばれることが好ましい。親水基の導入方法には、多孔質膜の製膜前として、上記のような高分子材料の重合時又は重合後に、親水基を付与できるモノマー(以降、親水性付与モノマーと称する)又はそのオリゴマーを共重合させる方法、及び該高分子材料に親水性付与モノマーの重合体又は共重合体をブレンドする方法が挙げられ、また多孔質膜の製膜後として、多孔質膜に親水性付与モノマー又はそのオリゴマーをグラフト化する方法、が挙げられる。

【0018】親水性付与モノマーの好ましい例として、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、等の不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、又はグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、下式：

【0019】

【化1】

と親水性付与モノマー、及び必要に応じて触媒を用い、これら成分を押出機や二軸混練機等に投入し、 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 程度の温度に加熱して溶融しながら $0.1\sim 20$ 分程度混練する。また、溶液法の場合には、キシレン等の有機溶剤に高分子材料と親水性付与モノマーを溶解し、 $90\sim 200^\circ\text{C}$ 程度の温度で $0.1\sim 100$ 時間攪拌する。本発明において好ましいグラフト共重合体の例として、アクリル酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン及びAXE変性ポリエチレンが挙げられる。

【0023】本発明の多孔質膜には、高分子材料に親水性付与モノマーの重合体又は共重合体をブレンドする方法によっても親水基を導入することができる。ブレンドは、一般的な従来公知の溶融混練法によって達成することができる。すなわち、高分子材料、親水性付与モノマーの重合体又は共重合体及び必要に応じて相溶化剤等の

添加剤を同時に或いは適当な順序でバッチ式混練機や、パンバーミキサー、ブラベンダー、混練ロール、一軸押出機、二軸押出機等の混練機に投入して適当な温度で混練する。このようなポリマーブレンド法における各種工程変数は、使用する材料や混練機などに依存するが、当業者であれば容易に設定することができる。

【0024】上記のように高分子材料に親水基を導入した後、前述の多孔質膜製法により先に規定した膜厚、空孔率、破断強度及び平均貫通孔径を示す多孔質膜を作製する。このように親水基を導入してから製膜する場合に、これらの親水性付モノマーを膜に対して5〜30重量%、好ましくは10〜15重量%を導入する。親水性付モノマーが5重量%以下では多孔質膜に十分な濡れ性を付与することができず、反対に、30重量%以上では多孔質膜の化学的・物理的・電気化学的安定性が劣化する。

【0025】先にも述べたように、親水基の導入は、上記のような高分子材料の多孔質膜を作製した後に、適当な表面改質法によって行うこともできる。有用な表面改質法は、多孔質膜に電離放射線、プラズマを照射してから上記のような親水性付モノマー又はそのオリゴマーを反応させてグラフト化する方法（以降、グラフト処理と称する）である。製膜後の表面改質法は、多孔質膜の濡れ性に寄与する膜表面（ここでいう表面とは、主に多孔質膜の空孔における界面をいう）に親水基をより多く導入できるため、上記の製膜前に導入する場合に比べ親水性付モノマーの導入量を少なくして膜強度を低下させない点で好ましい。本発明において特に好ましい表面改質法は、多孔質膜をアクリル酸でグラフト処理する方法である。本発明で用いる多孔質膜のグラフト化方法として電離放射線を照射する方法が好ましく用いられる。電離放射線としては α 線、 β 線（電子線）、 γ 線等を用いることができるが特に電子線が好ましい。電子線を用いるグラフト重合は、基材に予め電離放射線を照射し、活性点を生成させた後、モノマーを接触させる前照射法、および基材とモノマーとを接触共存下で電離放射線を照射する同時照射法があるが、本発明ではいずれの方法をも用いることができる。照射は、加速電圧150〜5,000 keV、好ましくは200〜500 keVで、空気雰囲気下または不活性ガス（窒素、アルゴン等）雰囲気下にて行なわれる。照射線量としては、5〜500 kGy、好ましくは5〜100 kGy程度が適当である。5 kGy未満ではグラフトが十分に行なわれず、500 kGyを超えると基材の劣化が著しくなるので好ましくない。前照射法および同時照射法のいずれにおいても、基材とモノマーとの接触はモノマー液に基材を浸漬して直接処理する方法、モノマーを溶媒に溶かした溶液に基材を浸漬する方法、あるいは気化させたモノマーで基材を直接処理する方法により行なうことができる。いずれの方法においても、モノマー溶液を不活性ガス（窒素、

アルゴン等）によりバブリングさせた状態でモノマーに接触させるのが好ましい。本発明において好ましく用いられるアクリル酸モノマー溶液は以下のようにより調製される。なお、溶媒としては水、アルコール類や塩化エチレン等の有機溶媒が使用できる。すなわち、溶媒として蒸留水を用い、これに所定量のモル塩を添加し溶解させた後、アクリル酸を加え溶解させる。酸性の環境下で添加することにより沈澱物の発生および事重合が抑制される。アクリル酸モノマー水溶液の濃度は0.1〜10 mol/lが好ましい。0.1 mol/l未満であるとグラフト反応が十分に行なわれず、10 mol/lを超えるともモノマーが多量に生成されるため反応効率が低下する。モノマー濃度を調節することによりグラフト率を調整することができる。

【0026】グラフト化反応は、浸漬法による場合は、10〜60℃で5〜60分間程度、気化モノマーとの接触による場合は、20〜60℃で反応モノマーの蒸気圧下で1〜60分間程度かけて行なうことが好ましい。いずれも下限値未満であると、グラフト化が不十分であり、上限値を超えるとエネルギーコストが過大となったり作業効率が悪くなる等の問題を生じる。グラフト率は3〜40重量%程度が好ましい。3重量%未満であると十分に機能が発揮されず、40重量%を超えると本発明の性能の向上は認められずエネルギーコストが過大となる。

【0027】このように多孔質膜の製膜後に親水基を導入する場合には、親水性付モノマーを膜に対して2重量%以上導入する。親水性付モノマーが2重量%未満では表面改質の効果が少なく、多孔質膜に十分な濡れ性を付与することができない。親水性付モノマーの導入量の上限は特に限定されず、導入後に電解質溶液を充填するための十分な空孔が多孔質膜に残ればよい。この導入後の空孔率は電解質膜としての特性上40%以上であることが好ましい。親水性付モノマーの導入量は、通常、膜に対して2〜16重量%とするのが好ましい。

【0028】本発明の薄膜電解質用の電解質溶液にはリン酸又は硫酸を用いる。リン酸又は硫酸を用いることにより常温型燃料電池が可能にされる。リン酸又は硫酸が水分を多量に含むと電解質溶液のイオン伝導度が低下するため水分はできるだけ少ないことが望ましいが、一般に市販されている85%リン酸水溶液又は98%硫酸水溶液を使用することができる。しかしながら、より多くの水分が含まれる場合を排除するわけではない。

【0029】電解質溶液の任意成分として用いられる有機溶媒は、リン酸又は硫酸を高分子多孔質膜の空孔中に含浸させるために有効であり、リン酸又は硫酸（水溶液）と相溶性があり且つ高分子多孔質膜に対して濡れ性があるものから選択される。また本発明による常温型燃料電池の作動温度（約80〜150℃）において低い蒸気圧を示すものがよい。

[illegible][illegible]

【0042】この燃料電池本体にガス圧力 1 kg/cm^2 の酸素ガスを 60 ml/分 、水素ガスを 60 ml/分 の流速で供給し、 80°C で発電させた。

【0043】その結果、出力密度 0.42 W/cm^2 が得られた。なお、上記実施例の燃料電池本体において厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜電解質を1枚で使用して同様に発電させた場合にも同等の出力密度が得られた。

【0044】比較例として、薄膜電解質3を厚さ $125\text{ }\mu\text{m}$ のナフィオン（登録商標）膜に置き換えて 80°C の飽和水蒸気による加湿を施したこと以外は実施例と同じ条件の実験を行った。また、上記実施例の多孔質膜を用いてグラフト処理を施さなく界面活性処理した以外は実施例と同じ条件の実験も行った。

【0045】本発明と比較例の燃料電池の発電性能を比較したグラフを図4及び図5に示す。図4から明らかなように、本発明による薄膜電解質を用いた燃料電池は、フッ素樹脂系イオン交換膜ナフィオン（登録商標）による従来の燃料電池よりも有意に高い出力密度を示した。また、図5から明らかなように、親水基を含まない多孔質膜を用いた薄膜電解質による燃料電池と比較して、グラフト処理で親水基を導入した多孔質膜を用いた薄膜電解質による燃料電池は、その出力密度が約2倍に向上した。また、上記実施例と同様に、但し、電解質溶液としてジプロピレングリコールジエチルエーテル（EPH）8重量%とリン酸（85%水溶液）92重量%を含むものを含浸した実施例2、さらに、電解質溶液としてジプロピレングリコールジエチルエーテルを含まず、リン酸溶液（85%水溶液）だけを含浸した実施例3を実施した。そして、図4と同様に燃料電池の発電性能を評価した。結果を図6に示す。

【0046】

【発明の効果】本発明による常温型燃料電池用薄膜電解質は、高分子多孔質膜に親水基を導入したことにより、

従来必要であった電解質溶液含浸時の界面活性剤の使用が不要になる上、フッ素樹脂系イオン交換膜よりも高い常温発電性能を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜電解質用多孔質膜を模式的に示す斜視図である。

【図2】本発明の薄膜電解質を模式的に示す縦断面図である。

【図3】本発明の燃料電池本体の構成例を示す展開斜視図である。

【図4】本発明と比較例の燃料電池の発電性能を示すグラフである。

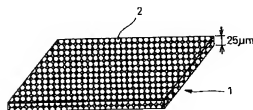
【図5】本発明と比較例の燃料電池の発電性能を示すグラフである。

【図6】他の実施例の燃料電池の発電性能を示すグラフである。

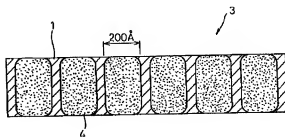
【符号の説明】

- 1…多孔質膜
- 2…空孔
- 3…薄膜電解質
- 4…電解質溶液
- 5…電極
- 6…集電材
- 7…ガスケット
- 8…アノード端子
- 9…カソード端子
- 10…水素供給口
- 11…水素排ガス口
- 12…酸素供給口
- 13…酸素排ガス口
- 14…支持部材
- 15、16…封止部材

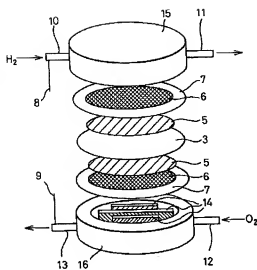
【図1】



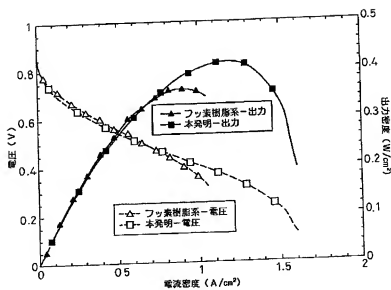
【図2】



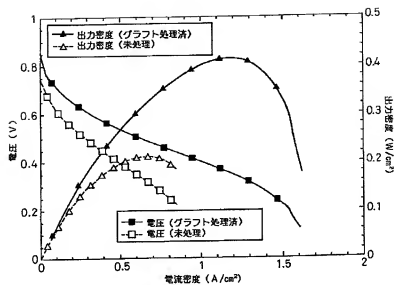
【図3】



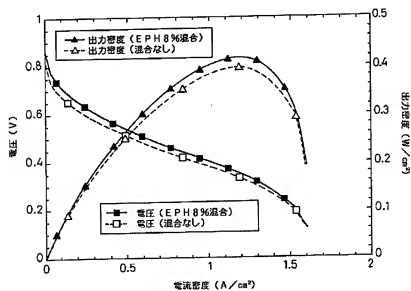
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 開米 教充

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内